

日本国特許庁

26.12.02

JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 06 JUL 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月 8日

REC'D 24 JAN 2003

WIPO

PCT

出願番号

Application Number:

特願2002-001164

[ST.10/C]:

[JP 2002-001164]

出願人

Applicant(s):

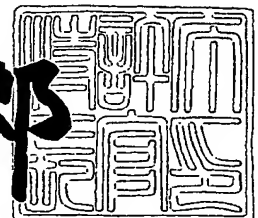
住友化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3090905

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P153814

【提出日】 平成14年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D303/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 辻 純平

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレンオキシドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を 2 0 0 重量 p p m 以下とするプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【請求項 2】 水素化分解工程の固体触媒が銅系触媒である請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロピレンオキシドの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、スチレンを併産することなくプロピレンをエポキシ化して所望のプロピレンオキシドに変換することができ、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリアを構成するクメンを繰り返して使用することができ、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、かつ触媒寿命も長く維持することができるといった、優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

エチルベンゼンのハイドロパーオキシドを酸素キャリアとして用いてプロ

ピレンを酸化し、プロピレンオキサイド及びスチレンを得るプロセスはハルコン法として知られている。この方法によると、プロピレンオキサイドと共にスチレンが必然的に副生されるため、プロピレンオキサイドのみを選択的に得るという観点からは不満足である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、スチレンを併産することなくプロピレンをエポキシ化して所望のプロピレンオキサイドに変換することができ、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリアーを構成するクメンを繰り返し使用することができ、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、かつ触媒寿命も長く維持することができるといった、優れた特徴を有するプロピレンオキサイドの製造方法を提供する点に存するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は下記の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法であって、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を200重量ppm以下とするプロピレンオキサイドの製造方法に係るものである。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の酸化工程は、クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサ

イドを得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の反応温度は50～200℃であり、反応圧力は大気圧から5MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

【0006】

本発明のエポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシサイドとプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシサイド及びクミルアルコールを得る工程である。

【0007】

触媒としては、目的物を高収率及び高選択率下を得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0008】

本発明において、エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキシサイドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

【0009】

エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキシサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキシサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキシサイドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用

な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

【 0 0 1 0 】

エポキシ化反応温度は一般に 0 ～ 2 0 0 ℃ であるが、2 5 ～ 2 0 0 ℃ の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は 1 0 0 ～ 1 0 0 0 0 k P a であることが有利である。

【 0 0 1 1 】

固体触媒は、スラリー状又は固定床の形で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を 2 0 0 重量 p p m 以下である必要があり、好ましくは 5 0 p p m 以下である。上記化合物の合計濃度が過大であると、前記の本発明の効果を実現することができない。なお、該合計濃度の重量 p p m の値は、イオンクロマト分析法、ガスクロマト分析法等により求めることができる。有機酸としては、カルボキシル基をもつもので、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のカルボン酸やシュウ酸、マロン酸等のジカルボン酸、乳酸等のヒドロキシ酸等を例示することができる。

【 0 0 1 3 】

水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸濃度を上記の範囲に制御する方法としては、蒸留、水やアルカリ水溶液を用いた抽出等により実施できる。なお、有機酸は酸化工程からエポキシ化工程にかけて、有機過酸化物の分解反応が主な原因で発生する。

【 0 0 1 4 】

本発明の水素化分解工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化

分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。すなわち、水素化分解により、酸化工程で用いたクメンと同一のものが再生される。水素化分解反応は、通常、クミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。水素化分解反応温度は一般に0～500℃であるが、30～400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100～10000 kPaであることが有利である。水素化分解反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。触媒としては水素化能を有するいずれの触媒を用いることができる。触媒の例としてはコバルト、ニッケル、パラジウム等の8A族金属系触媒、銅、亜鉛等の1B族及び2B族金属系触媒をあげることができるが、副生成物を抑制する観点からいえば銅系触媒を用いることが好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅－クロム、銅－亜鉛、銅－クロム－亜鉛、銅－シリカ、銅－アルミナ等及びこれらを含む化合物があげられる。本発明の方法は、回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0015】

【実施例】

以下に実施例により本発明を説明する。

実施例1

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液を水素とともに銅クロム触媒を充填したリアクターに通して反応させた。このとき、クメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度は10重量ppmであった。クミルアルコールに対する水

素のモル比は8、クメン溶液のLHSV=1.5 h⁻¹、反応圧力は1 MPa-Gを用いた。クミルアルコールの反応において生成したのはクメンのみであった。結果を表1に示す。

【0016】

実施例2

反応に用いたクメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度が40重量ppmであること以外は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

【0017】

実施例3

反応に用いたクメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度が100重量ppmであること以外は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

【0018】

比較例1

反応に用いたクメン溶液中のギ酸および酢酸のトータル濃度が300重量ppmであること以外は実施例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
有機酸濃度 (重量ppm)	10	40	100	300
CMA転化率* (%)	99.9	99.8	99.5	98.0

* CMA転化率(%) = (原料中CMA濃度 - 反応液中CMA濃度) / 原料中CMA濃度 × 100

【0020】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、スチレンを併産することなくプロピレンをエポキシ化して所望のプロピレンオキサイドに変換することができ、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリアーを構成するクメンを繰り返して使用することができ、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、かつ触媒寿命も長く維持することができるといった、優れた特徴を有するプロピレンオキサイドの製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロピレンをエポキシ化してプロピレンオキシドに変換し、かつエポキシ化で用いられる酸素のキャリアーを構成するクメンを繰り返して使用でき、しかも水素化分解工程に用いられる固体触媒の被毒による活性低下を防止し、触媒寿命も長い。

【解決手段】 下記の工程を含み、水素化分解工程へ供給されるクミルアルコール中の有機酸の濃度を200重量ppm以下とする。

酸化工程：クメンを酸化してクメンハイドロパーオキシドを得る

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る

水素化分解工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得、該クメンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社